

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 5 0 4 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 2 5 0 4 1]

出 願 人
Applicant(s): 東洋製罐株式会社

REC'D 19 AUG 2004

W.P.O.

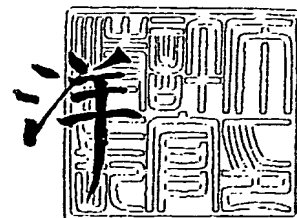
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04-P-135
【提出日】 平成16年 4月21日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B32B 27/18
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ
 総合研究所内
 【氏名】 北野 善弘
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ
 総合研究所内
 【氏名】 菊地 淳
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループ
 総合研究所内
 【氏名】 山田 俊樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000003768
 【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社
 【代表者】 三木 啓史
【代理人】
 【識別番号】 100075177
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小野 尚純
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113217
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奥貫 佐知子
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-325486
 【出願日】 平成15年 9月18日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009058
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0300820
 【包括委任状番号】 0207689

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材樹脂成分（成分 A）と酸素吸収機能性成分（成分 B）から成る酸素吸収層を有する包装容器であって、前記酸素吸収層が海部分の連続相を形成する基材樹脂成分（成分 A）と、島部分の不連続相を形成する酸素吸収機能性成分（成分 B）から構成され、かつ酸素吸収層における前記酸素吸収機能性成分（成分 B）からなる島部分の全表面積（ $N \text{ cm}^2$ ）と該包装容器の内容積（ $M \text{ cm}^3$ ）の比（ N/M ）が $20 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とする包装容器。

【請求項 2】

酸素吸収層における島部分を形成する酸素吸収機能性成分（成分 B）の平均粒子径が $3.0 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 記載の包装容器。

【請求項 3】

基材樹脂成分（成分 A）が熱可塑性ポリエステル樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の包装容器。

【請求項 4】

熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートである請求項 3 記載の包装容器。

【請求項 5】

酸素吸収機能性成分（成分 B）が、ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の包装容器。

【請求項 6】

ガスバリアー性樹脂が、末端アミノ基濃度が $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ 以上のキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とを重縮合反応させて得られたポリアミド樹脂である請求項 5 記載の包装容器。

【請求項 7】

酸化性有機成分がポリエンから誘導された重合体から成る請求項 5 又は 6 に記載の包装容器。

【請求項 8】

ポリエンから誘導された重合体が、酸変性ポリエン系重合体である請求項 9 に記載の包装容器。

【請求項 9】

酸素吸収機能性成分（成分 B）中に、酸化性有機成分が 0.01 乃至 10 重量％の割合で含有されていることを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の包装容器。

【請求項 10】

酸素吸収機能性成分（成分 B）が、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒から成る請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の包装容器。

【請求項 11】

酸化性有機成分が、末端アミノ基濃度が $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ 未満のキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とを重縮合反応させて得られたポリアミド樹脂である請求項 10 に記載の包装容器。

【請求項 12】

酸素吸収機能成分（成分 B）中に、遷移金属系触媒が遷移金属原子として 100 乃至 3000 ppm の割合で含有されていることを特徴とする請求項 5 乃至 11 のいずれかに記載の包装容器。

【請求項 13】

遷移金属系触媒がカルボン酸のコバルト塩である請求項 12 に記載の包装容器。

【請求項 14】

前記酸素吸収層に他の層が積層されて成る多層構造体である請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の包装容器。

【請求項 15】

前記酸素吸収層中に、酸素吸収機能性成分（成分 B）が 1 0 乃至 6 0 重量%の割合で含有されている請求項 1 4 に記載の包装容器。

【書類名】明細書

【発明の名称】包装容器

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性及び酸素吸収性等の機能性を有する包装容器に関する。より詳細には内容物を容器に充填した初期の段階からガスバリア性及び酸素吸収性等に優れた機能を発揮する包装容器に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂は、成形性、透明性、機械的強度、耐薬品性などの特性に優れており、また酸素等のガスバリア性も比較的高く、このため、フィルム、シート、ボトルなどの包装材料として種々の分野で使用されている。

他方、脱酸素剤も古くから使用されており、これを容器壁に適用した例としては、酸素透過性を有する樹脂に鉄粉などの還元性物質を主剤とする脱酸素剤を配合してなる層と、酸素ガス遮断性を有する層とを積層した、包装用多層構造物が知られている（特許文献1参照）。

上記のような包装材料のガスバリア性を高めるために、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物やポリアミド等のガスバリア性を有する機能性樹脂層を、内外層の間の中間層として有する包装材料も知られている（特許文献2参照）。

【0003】

20℃及び0%RHでの酸素透過係数が 10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下で、且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリア性熱可塑性樹脂に遷移金属の有機金属錯体を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成るプラスチック多層容器が知られている（特許文献3参照）。

また、ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または該組成物の層を含有する包装用障壁において、該組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁が提案されており、酸化可能有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが使用できることも知られている（特許文献4参照）。

更に、ポリアミド樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒を含有してなる酸素吸収性樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を成形して得られる包装材料及び包装用多層容器も知られている（特許文献5参照）。

【0004】

【特許文献1】特公昭62-1824号公報

【特許文献2】特開昭63-203540号公報

【特許文献3】特開平1-278344号公報

【特許文献4】特表平2-500846号公報

【特許文献5】特開2002-241608号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、通常、酸素が溶解していない水溶液（無酸素水）を容器に充填すると、無酸素水が容器の空間部に残存する空気中及び樹脂中に含まれる酸素ガスを吸収して該水溶液中の酸素濃度が徐々に増加する。

また、ポリアミド樹脂等からなるガスバリア層を中間層とした多層容器に無酸素水を充填すると容器の外側から内部に透過するガスの透過量を減少させる効果はあるものの、無酸素水は容器内に残存する空気中及び最内層の樹脂中に含まれる酸素ガスを吸収して、やはり該無酸素水中の酸素濃度が徐々に増加する。

【0006】

一方、ポリアミド樹脂等からなるガスバリアー樹脂層に遷移金属を配合させて酸素吸収機能を付与させた中間層を有する多層容器の場合も、充填された無酸素水は、やはり数日間容器内及び最内層の樹脂中に残存する酸素を吸収して多層容器内の水中の酸素濃度が増加し続けることがある。これは、ガスバリアー樹脂層内に酸素吸収を促進する遷移金属等を添加しても、ガスバリアー樹脂が容器内及び最内層の樹脂中に残存する酸素ガスの酸素吸収層内部への拡散を遮蔽するように作用するためと思われる。

このことは図2に示すように、5層容器（内容積327ml）の中間層（内外層と中央層の間に位置する2つの中間層）を構成する樹脂にガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなる酸素吸収機能性樹脂組成物（ポリメタキシリレンアジパミド：94.75重量%、ポリエン系酸化性有機成分：5重量%、及び遷移金属系触媒：350ppmからなる）を、容器重量に対して1.5重量%から3重量%に増加させても、充填された無酸素水の3日後の溶存酸素濃度、及び14日後の溶存酸素濃度（いずれも22℃、60RHで保存）がいずれも400ppm程度とほぼ同じで低下しないことから明らかである。

更に、多層容器の中間層として、海部分を形成する基材樹脂中に、島部分を形成するガスバリアー性と酸素吸収性を有する酸素吸収機能性を有する樹脂を混合させても、該多層容器の内容積に対する該島部分の表面積の比が一定値以下では、やはり容器内の無酸素水の初期溶存酸素濃度が増加して低下することはない。

【0007】

本発明者らは、包装容器、特に多層容器の中間層として、海部分の連続相を形成する基材樹脂中に、島部分の不連続相を形成する酸素吸収機能性を有する樹脂組成物を配合して海島構造を成形する際に、該島部分の全表面積をその多層容器の内容積に対し一定割合以上とすることにより、容器に充填した無酸素水の溶存酸素濃度を充填初期から低濃度に維持できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の目的は、容器への充填当初からガスバリアー性及び酸素吸収性に優れた包装容器を提供することにある。

本発明の他の目的は、容器への充填当初から継続して内容物の初期酸素濃度を低下させることが可能な包装容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、基材樹脂成分（成分A）と酸素吸収機能性成分（成分B）から成る酸素吸収層を有する包装容器であって、前記酸素吸収層が海部分の連続相を形成する基材樹脂成分（成分A）と、島部分の不連続相を形成する酸素吸収機能性成分（成分B）から構成され、かつ酸素吸収層における前記酸素吸収機能性成分（成分B）から成る島部分の全表面積（ $N\text{ cm}^2$ ）と該包装容器の内容積（ $M\text{ cm}^3$ ）の比（ N/M ）が $20\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とする包装容器が提供される。

【0009】

本発明においては、

- (1) 酸素吸収層における島部分を形成する酸素吸収機能性成分（成分B）の平均粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること、
- (2) 基材樹脂成分（成分A）が熱可塑性ポリエステル樹脂であること、
- (3) 前記熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートであること、
- (4) 酸素吸収機能性成分（成分B）が、ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒からなること、
- (5) 前記(4)におけるガスバリアー性樹脂が、末端アミノ基濃度が $40\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 以上のキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とを重縮合反応させて得られたポリアミド樹脂であること、
- (6) 前記(4)における酸化性有機成分がポリエンから誘導された重合体からなること、
- (7) 前記ポリエンから誘導された重合体が、酸変性ポリエン系重合体であること、

(8) 前記(4)における酸素吸収機能性成分(成分B)中に、酸化性有機成分が0.01乃至10重量%の割合で含有されていること、

(9) 酸素吸収機能性成分(成分B)が、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなること、

(10) 前記(9)における酸化性有機成分が、末端アミノ基濃度が $40\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 未満のキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とを重縮合反応させて得られたポリアミド樹脂であること、

(11) 前記(4)又は(9)における酸素吸収機能成分(成分B)中に、遷移金属系触媒が遷移金属原子として100乃至3000ppmの割合で含有されていること、

(12) 該遷移金属系触媒がカルボン酸のコバルト塩であること、

(13) 該包装容器が多層構造体であること、

(14) 前記多層構造を有する包装容器における酸素吸収層中に、酸素吸収機能性成分(成分B)が10乃至60重量%の割合で含有されていること、
が望ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の包装容器は、内容物を容器に充填した当初からガスバリアー性及び酸素吸収性に優れ、内容物を包装容器に充填した当初から継続して内容物の初期酸素濃度を低く維持することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の包装容器は、基材樹脂成分(成分A)と酸素吸収機能性成分(成分B)から成る酸素吸収層を有する包装容器であって、前記酸素吸収層が海部分の連続相を形成する基材樹脂成分(成分A)と、島部分の不連続相を形成する酸素吸収機能性成分(成分B)から構成され、かつ酸素吸収層における前記酸素吸収機能性成分(成分B)から成る島部分の全表面積($N\text{ cm}^2$)と該包装容器の内容積($M\text{ cm}^3$)の比(N/M)が $20(\text{ cm}^{-1})$ 以上であることに特徴があり、内容物を容器へ充填した当初からガスバリアー性及び酸素吸収性に優れ、充填した当初から継続して内容物の初期酸素濃度を低く維持させることが可能となる。

【0012】

一方、前述した海島構造から成る酸素吸収層を有する包装容器であっても、酸素吸収層中の酸素吸収機能性成分(成分B)からなる島部分の全表面積($N\text{ cm}^2$)と該包装容器の内容積($M\text{ cm}^3$)の比(N/M)が $20(\text{ cm}^{-1})$ 未満では、容器への充填当初から酸素吸収機能は十分に発揮されず、内容物の容器への充填当初から酸素濃度を低く維持させることは困難である。

【0013】

1. 酸素吸収層における酸素吸収機能性成分(成分B)から成る島部分の全表面積の測定法

押出フィルム、シートの場合(未延伸加工)、上記全表面積はその断面の拡大観測結果から求めることが出来る。また、プリフォームを二軸延伸ブロー成形したボトルやシートを真空・圧空成形したカップの場合(延伸加工)は、海島構造は根本的にプリフォームやシートなどの一次成形時に形成され、ボトルネックリング下部や、カップフランジ近辺などの未延伸部分の断面拡大観測結果より島部分の全表面積を求めることができる。

即ち、最終形態を前述したボトル、カップとする際は、延伸加工等によって、主要部分、特に側壁部分が薄肉化され断面拡大観察が困難であり、このため、本発明では海島(酸素吸収層)の重量は延伸前後で変化しないこと、また、同倍率の延伸加工における島部分の全表面積の大小関係は変化しないことから、前述した未延伸部分の断面拡大観察による島部分の全表面積を以って容器とした際の島部分の全表面積とした。

断面拡大観測は、前述した各部位を切り出して切り出し面を、ウルトラミクロトームにより丁寧に観察面を面出しした後、白金蒸着を施し電子顕微鏡(SEM)にて倍率3000

倍にて海島構造部分を写真撮影する。

次いで、島部分の最短径と最長径を測定し、その平均をその島部分の粒子径とし、同様に写真内にある島部分の全ての粒子径を求め、その粒子径の合計を粒子数で割り、平均粒子径 r (cm) とした。

島部分の全表面積を N (cm²)、容器重量を X (g)、容器の中の酸素吸収層を Y (重量%)、酸素吸収層中の酸素吸収機能性成分 B の割合を Z (重量%)、前記成分 B の比重を d (g/cm³) とすると、島部ひとつの重さは $4\pi r^3 d / 3$ 、酸素吸収層中の成分 B の重量は $(XY / 100) \cdot (Z / 100)$ であるから島部分の全表面積 N (cm²) は $N = (XYZ / 10000) / (4\pi r^3 d / 3) \cdot (4\pi r^2) = 3XYZ / 10000 / r / d$ である。

【0014】

2. 容器中の酸素吸収層を海島構造とする成形条件

本発明における酸素吸収層中の酸素吸収機能性成分 (成分 B) からなる島部分の全表面積 (N cm²) と該包装容器の内容積 (M cm³) の比 (N/M) を 20 (cm⁻¹) 以上の海島構造とするために必要な成形条件としては、樹脂配合割合、樹脂の熔融粘度、粘度比、熔融樹脂の剪断条件等があげられる。

これらの中で特に重要なのは樹脂配合割合と樹脂の熔融粘度比である。

従って、目的とする海島構造を達成するには、熔融粘度と組成の兼ね合いを考慮する必要があるが、島部分の平均粒子径を小さくして島部の総表面積を大きくするためには、(a) 海部を構成する基材樹脂成分 (成分 A) よりも島部を構成する酸素吸収機能性成分 (成分 B) の熔融粘度を低くし、かつ (b) 酸素吸収層において酸素吸収機能性成分 (成分 B) を 10 乃至 60 重量% とし、基材樹脂成分 (成分 A) を 40 乃至 90 重量% とする範囲とすることが望ましい。

【0015】

酸素吸収層中の酸素吸収機能性成分 (成分 B) からなる島部分の全表面積 (N cm²) と該包装容器の内容積 (M cm³) の比 (N/M) を、前記 20 (cm⁻¹) 以上、好ましくは 25 (cm⁻¹) 以上、特に好ましくは 28 (cm⁻¹) 以上とすることにより、内容物を本発明の包装容器への充填当初からガスバリア性及び酸素吸収性に優れ、容器への充填当初から継続して内容物の初期酸素濃度を低下させることが可能となる。

また、前述した未延伸加工、未延伸部分における酸素吸収層の島部分を構成する酸素吸収機能性成分 (成分 B) の平均粒子径は 3.0 μ m 以下であることが望ましい。平均粒子径を前記 3.0 μ m 以下とすることにより、機械的強度、透明性、および表面積の拡大による酸素吸収性能が向上がする。

【0016】

3. 基材樹脂成分 (成分 A)

本発明に用いる基材樹脂成分 (成分 A) は海部分を形成するものであり、具体例として熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられるが、これらのなかで熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましい。また、熱可塑性ポリエステル樹脂のなかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート中のテレフタル酸の一部にイソフタル酸を使用した共重合体、ポリエチレンナフタレートが特に好ましい。

また、包装容器として少なくとも内外層と中間層とから形成される多層容器に、基材樹脂成分 (成分 A) と、酸素吸収機能性成分 (成分 B) から成る酸素吸収層を中間層とする場合には、基材樹脂成分 (成分 A) としては、該中間層と接する層を構成する樹脂に対して接着性を有するものを使用することができる。

【0017】

即ち、従来から接着剤層形成用の接着剤樹脂として使用されているもの、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸、或いは、これらカルボン酸の無水物、アミド、エステル等によりグラフト変性されたグラフト変性オレフィン樹脂などを基材樹脂成分 (成分 A) として使用することができる。このようなグラフト変性オレフィン樹脂に

において、グラフト変性すべきオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体等が好ましい。また、このようなグラフト変性オレフィン樹脂以外にも、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等を接着性樹脂として使用することができる。これらの接着性樹脂では、接着性が見地から、カルボニル基($>C=O$)を主鎖又は側鎖に1ないし100ミリイクイバレント(meq)/100g樹脂、特に10ないし100meq/100g樹脂の量で含有していることが好ましい。

【0018】

4. 酸素吸収機能性成分(B)

本発明に用いる酸素吸収機能性成分(成分B)としては、(i)ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る成分、又は(ii)酸化性有機成分及び遷移金属系触媒から成る成分を用いることが出来るが、より好ましいのは上記(i)ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなる成分である。

尚、本明細書で酸素吸収機能性成分(成分B)とは、基材樹脂成分(成分A)に係る樹脂成分とは異なることを示すために用いた用語である。

【0019】

(i)酸素吸収機能性成分(成分B)としてガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒からなる成分を使用する場合

本発明のガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る酸素吸収機能性成分(成分B)は、酸素吸収層において島部分を形成する。

酸素吸収層中の酸素吸収機能成分(成分B)の含有割合は、包装容器を多層構造体とする際は、好ましくは10乃至60重量%、より好ましくは10乃至40重量%である。また、包装容器を単層構造体とする際は、好ましくは0.5乃至3重量%、より好ましくは0.5乃至2重量%である。

酸素吸収機能成分(成分B)の含有割合を上記範囲とすることにより、内容物を包装容器に充填した初期から酸素吸収性及びガスバリアー性の双方の機能を有効に発揮させることができる。

(i-1) ガスバリアー性樹脂

ここでいうガスバリアー性樹脂とは、各種気体に対する気体遮蔽性を有するもので、一般に包装材料の分野で使用されているエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド樹脂等が例示できるが、公知の他のガスバリアー性樹脂を使用することが可能である。

【0020】

エチレン-ビニルアルコール共重合体としては、例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が好適である。このエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物)は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、[フェノール/水]の重量比が85/15の混合溶媒中、30℃で測定して0.01dl/g以上、特に0.05dl/g以上の固有粘度を有することが望ましい。

また、エチレン-ビニルアルコール共重合体以外のガスバリアー性樹脂の例としては、下記のポリアミド樹脂が挙げられる。

【0021】

ポリアミド樹脂としては、(a)ジカルボン酸成分とジアミン成分とから誘導された脂肪族、脂環族或いは半芳香族ポリアミド、(b)アミノカルボン酸或いはそのラクタムから誘導されたポリアミド、或いは(c)これらのコポリアミド或いはこれらのブレンド物が挙げられる。

ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数4ないし15の脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0022】

また、ジアミン成分としては、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の炭素数4~25、特に6~18の直鎖状又は分岐鎖状アルキレンジアミンや、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミン、m-キシリレンジアミン及び/又はp-キシリレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミンが挙げられる。

アミノカルボン酸成分として、脂肪族アミノカルボン酸、例えば α 、 β 、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノオクタン酸、 ω -アミノウンデカン酸、 ω -アミノドデカン酸や、例えばパラ-アミノメチル安息香酸、パラ-アミノフェニル酢酸等の芳香脂肪族アミノカルボン酸等を挙げることができる。

【0023】

本発明の目的には、これらのポリアミド樹脂の内でもキシリレン基含有ポリアミドが好ましく、具体的には、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリパラキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド等の単独重合体、及びメタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等の共重合体、或いはこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ピペラジンの如き脂環式ジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 ϵ -カプロラクタムの如きラクタム、7-アミノヘプタン酸の如き ω -アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等を共重合した共重合体が挙げられるが、m-キシリレンジアミン及び/又はp-キシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、脂肪族ジカルボン酸及び/又は芳香族ジカルボン酸とから得られるポリアミドが特に好適に用いることができる。

これらのキシリレン基含有ポリアミドでは、他のポリアミド樹脂に比して酸素バリア性に優れており、本発明の目的に好ましいものである。

【0024】

これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、例えば、濃硫酸(濃度1.0 g/dl)中、30℃で測定した相対粘度が1.1以上、特に1.5以上であることが望ましい。

また、ポリメタキシリレンアジパミドを使用する場合、末端アミノ基濃度が40 eq/10⁶ g以上のキシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とを重合反応させて得られたポリアミド樹脂が、酸素吸収時の酸化劣化が無いため望ましい。

【0025】

(i-2) 酸化性有機成分

酸化性有機成分としては、エチレン系不飽和基含有重合体を挙げることができる。この重合体は、炭素-炭素二重結合を有しており、この二重結合部分や特に二重結合部に隣接した α メチレンが酸素により容易に酸化され、これにより酸素の捕捉が行われる。

このようなエチレン系不飽和基含有重合体は、例えば、ポリエンを単量体として誘導される。ポリエンの適当な例としては、これに限定されるものではないが、プタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタ

ジエン等の環状非共役ジエン；2，3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2，2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロプレンなどを挙げることができる。

【0026】

即ち、上記ポリエンの単独重合体、或いは上記ポリエンを2種以上組み合わせ若しくは他の単量体と組み合わせてのランダム共重合体、ブロック共重合体等を酸化性重合体として用いることができる。また、上記ポリエンと共重合させる他の単量体としては、炭素数が2ないし20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等を例示することができ、また、これら以外にも、スチレン、ビニルトリエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどを用いることもできる。

【0027】

本発明においては、上述したポリエンから誘導される重合体の中でも、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、天然ゴム、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等が好適であるが、勿論、これらに限定されない。

【0028】

また、上述したエチレン系不飽和基含有重合体以外にも、それ自体酸化されやすい重合体、例えばポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体なども酸化性有機成分として使用することができる。

本発明においては、成形性等の見地から、上述した酸化性重合体やその共重合体の40℃での粘度は1ないし200Pa・sの範囲にあることが好適である。

【0029】

これらのポリエン系重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入された酸変性ポリエン重合体であることが好ましい。これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

【0030】

該官能基を有するエチレン系不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体を用いるのが望ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の) α ， β -不飽和カルボン酸、ビシクロ[2，2，1]ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の) α ， β -不飽和カルボン酸無水物、ビシクロ[2，2，1]ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

【0031】

ポリエン系重合体の酸変性は、炭素-炭素二重結合を有する樹脂をベースポリマーとし、このベースポリマーに不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造されるが、前述したポリエンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをランダム共重合させることによっても製造することができる。

【0032】

本発明の目的に特に好適な酸変性ポリエン系重合体は、不飽和カルボン酸乃至その誘導体を、0.01ないし10モル%の量で含有していることが好ましい。

不飽和カルボン酸乃至その誘導体の含有量が上記の範囲にあると、酸変性ポリエン系重合体のポリアミド樹脂への分散が良好となると共に、酸素の吸収も円滑に行われる。また、末端に水酸基を有する水酸基変性ポリエン系重合体も良好に使用することができる。

【0033】

また、酸化性有機成分としては、末端アミノ基濃度が $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ 未満のポリメタキシリレンジアジパミドを使用することもできる。

【0034】

本発明においては、成形性等の見地から、上述した酸化性重合体やその共重合体の 40°C での粘度は、 1 ないし $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあることが好適である。

また、これらの酸化性重合体或いはその共重合体からなる酸化性有機成分は、酸素吸収機能性成分（成分B）中で 0.01 乃至 10 重量%の割合で含有され、特に 1 乃至 8 重量%の割合になるように配合するのが好ましい。

【0035】

(i-3) 遷移金属系触媒

遷移金属系触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属が好適であるが、他に銅、銀等の第I族金属、錫、チタン、ジルコニウム等の第IV族金属、バナジウム等の第V族金属、クロム等の第VI族金属、マンガン等の第VII族金属等であってもよい。これらの中でも特にコバルトは、酸素吸収性（酸化性有機成分の酸化）を著しく促進させ、本発明の目的に特に適している。

【0036】

遷移金属触媒は、一般に、上記遷移金属の低価数の無機塩、有機塩或いは錯塩の形で使用される。無機塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

有機塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、本発明の目的にはカルボン酸塩が好適である。その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩を挙げることができる。

【0037】

また、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体が挙げられる。 β -ジケトンや β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル-p-クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)メタン及びジピバロイルメタン等を用いることができる。

【0038】

また、本発明においては、遷移金属系触媒が酸素吸収機能性成分（成分B）中で、遷移金属原子の濃度（重量濃度基準である。以下同じ。）として 100 乃至 3000 ppm の範囲、具体的にはコバルトでは 100 乃至 2000 ppm 、鉄では 150 乃至 1500 ppm 、マンガンでは 200 乃至 2000 ppm の濃度になるように配合されていることが好ましい。

【0039】

(ii) 酸素吸収機能性成分（成分B）として酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る成分を使用する場合

本発明の酸化性有機成分及び遷移金属触媒から成る酸素吸収機能性成分（成分B）は、酸素吸収層において島部分を形成する。

酸素吸収層中の酸素吸収機能成分（成分B）の含有割合は、包装容器を多層構造体とする際は、好ましくは10乃至60重量%、より好ましくは20乃至60重量%である。また、包装容器を単層構造体とする際は、好ましくは0.5乃至3重量%、より好ましくは1乃至3重量%である。

酸素吸収機能成分（成分B）の含有割合を上記範囲とすることにより、内容物を多層容器に充填した初期から酸素吸収性及びガスバリアー性の双方の機能を有効に発揮させることができる。

(ii-1) 酸化性有機成分

末端アミノ基濃度が $40\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 未満のポリメタキシリレンジアジバミドは、遷移金属系触媒の存在下では酸素吸収性樹脂として機能するので、酸化性有機成分として用いることができる。

(ii-2) 遷移金属触媒

使用する遷移金属触媒の種類と配合割合については前記したと同様である。

【0040】

5. 包装容器の成形法

(i) ガスバリアー性樹脂に酸化性有機成分及び遷移金属系触媒を配合するには、又は (ii) 酸化性有機成分に遷移金属系触媒を配合するには、種々の手段を用いることができ、この配合には、格別の順序はなく、任意の順序でブレンドを行ってよい。

例えば、酸化性有機成分をガスバリアー性樹脂に乾式ブレンド或いはメルトブレンドすることにより、両者のブレンド物を容易に調製することができる。

一方、遷移金属系触媒はガスバリアー性樹脂や酸化性有機成分に比して少量であるので、ブレンドを均質に行うために、一般に遷移金属触媒を有機溶媒に溶解し、この溶液と粉末或いは粒状のガスバリアー性樹脂及び酸化性有機成分とを混合し、必要によりこの混合物を不活性雰囲気下に乾燥するのがよい。

【0041】

遷移金属系触媒を溶解させる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いることができ、一般に遷移金属系触媒の濃度が5ないし90重量%となるような濃度で用いるのがよい。

【0042】

(i) ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒、又は (ii) 酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなる酸素吸収機能性成分（成分B）の混合、及びその後の保存は、前段階での酸化が生じないように、非酸化性雰囲気中で行うのがよい。この目的に減圧下或いは窒素気流中での混合或いは乾燥が好ましい。

この混合及び乾燥は、ペント式或いは乾燥機付の押出機や射出機を用いて、成形工程の前段階で行うことができる。

また、遷移金属系触媒を比較的高い濃度で含有するガスバリアー性樹脂及び／または酸化性有機成分のマスタバッチを調製し、このマスタバッチを未配合のガスバリアー性樹脂と乾式ブレンドして、本発明の酸素吸収機能性成分（成分B）を調製することもできる。

【0043】

本発明の酸素吸収機能性成分（成分B）には、一般に必要ではないが、所望によりそれ自体公知の活性化剤を配合することができる。活性化剤の適当な例は、これに限定されないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、各種アイオノマー等の水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体である。

これらの水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体は、ガスバリアー性樹脂 100 重量部に対し 30 重量部以下、特に 0.01 乃至 10 重量部の量で配合することができる。

また、本発明に用いる酸素吸収機能性成分（成分 B）には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属セッケンやワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム、等の公知の樹脂配合剤を、それ自体公知の処方に従って配合できる。

【0044】

例えば、滑剤を配合することにより、スクリーへの樹脂の食い込みが改善される。滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケン、流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、ステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、およびそれらの混合系が一般に用いられる。

滑剤の添加量は、(i) ガスバリアー性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなる酸素吸収機能性成分（成分 B）の場合はガスバリアー性樹脂基準で、又は (ii) 酸化性有機成分及び遷移金属系触媒からなる酸素吸収機能性成分（成分 B）の場合は酸化性有機成分基準で、50 ないし 1000 ppm の範囲が適当である。

【0045】

また、本発明の包装容器は、基材樹脂成分（成分 A）と酸素吸収機能性成分（成分 B）からなる酸素吸収層を少なくとも 1 層含む多層容器とすることもでき、一般的に、前記酸素吸収層は容器などの外表面に露出しないように容器などの外表面よりも内側に設けるのが好ましく、また内容物との直接的な接触を避ける目的で、容器などの内表面より外側に設けるのが好ましい。かくして、多層容器の少なくとも 1 つの中間層として前記酸素吸収層を用いるのが望ましい。

【0046】

図 1 に示す包装容器は、多層構造体から成る多層容器 1 の代表例で、延伸加工を受けていない未延伸部分を表し、多層容器 1 は内層 1a、外層 1b、中間層 2 及び酸素吸収層 3 の 2 種 5 層から成り、前記内層 1a と中間層 2、外層 1b と中間層 2 の間に酸素吸収層 3 がそれぞれ設けられている。

また、内層と外層の間に酸素吸収層を設けた 2 種 3 層の多層容器とすることもできる。

【0047】

多層容器において、前記酸素吸収層と組み合わせる他の層の熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、又はポリ塩化ビニル樹脂、その他ガスバリアー性樹脂等が挙げられる。

熱可塑性ポリエステル樹脂としては、前記した樹脂と同じである。

ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、線状超低密度ポリエチレン（LVLDPE）等のポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレンープロピレン共重合体、ポリブテンー1、エチレンーブテンー1共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーブテンー1共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）或いはこれらのブレンド物等が挙げられる。更に、ガスバリアー性樹脂の最も適当な例としては、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96 モル%以上、特に 99 モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン

化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で 85：15 の混合溶媒中 30 重量% の濃度条件下で測定して 0.01 dl/g 以上、特に 0.05 dl/g 以上の粘度を有することが望ましい。また、ガスバリアー性樹脂の他の例としては、環状オレフィン系共重合体 (COC)、特にエチレンと環状オレフィンとの共重合体も用いることができる。

ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、又はポリ塩化ビニル樹脂としては、特に制限はなくフィルム、シート用に市販されているものを広く使用することができる。

【0048】

上記多層容器の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。

このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル (—CO—) 基を主鎖又は側鎖に、1 乃至 700 meq/100 g 樹脂、特に 10 乃至 500 meq/100 g 樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレン—アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン—酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合ポリアミド等の 1 種又は 2 種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時押出或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。

また、予め形成されたガスバリアー性樹脂フィルムと耐湿性樹脂フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂も使用される。

【0049】

本発明の包装容器において、酸素吸収層の厚みは特に制限はないが、酸素吸収層の単層から成る包装容器の場合では、一般に 10 乃至 1000 μ m、特に 100 乃至 500 μ m の範囲にあることが好ましく、また多層容器として用いる場合には、一般に 1 乃至 300 μ m、特に 3 乃至 50 μ m の範囲にあるのが好ましい。即ち、酸素吸収層の厚みがある範囲よりも薄くなるとバリアー性、または酸素吸収性能が劣り、またある範囲よりも厚くなっても酸素吸収性の点では格別の利点がなく、樹脂量が増大するなど経済性の点、材料の可撓性や柔軟性が低下するなどの容器特性の点では不利となるからである。

【0050】

本発明の包装容器は、樹脂組成物を押出機で熔融混練した後、T—ダイ、サーキュラーダイ (リングダイ) 等を通してフィルム、シート等の一次成形を行い、更に 2 次成形してボトル、カップ、トレイ、チューブ容器等の形で包装容器が形成される。

また、射出機を使用する場合は、熔融混練した後、射出金型中に射出することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。

更に、圧縮成形法を採用する場合は、押出機で一定の熔融樹脂塊に押し出し、これを金型で圧縮成形することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。

【0051】

6. 包装容器

本発明の包装容器は、ボトル、カップ、トレイ、チューブ容器等の形で包装容器として用いることができ、その層構成は美観、外観適性、フレーバー性の点から前述した多層構造体とするのが望ましいが、単層構造体であっても良い。

本発明の包装容器は、酸素による内容物の香味低下を防止しうる容器として有用である。充填できる内容物としては、飲料ではお茶、コーヒー、ビール、ワイン、果実飲料、炭酸ソフトドリンク等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他では医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起こしやすい内容品などが挙げられるが、これらの例に限定されない。

【実施例 1】

【0052】

本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものでない。

尚、本実施例における評価方法は、下記の通りである。

(1) [多層ボトルの水中溶存酸素濃度測定]

実施例及び比較例において、無酸素水製造器 (LOW DISSOLVED OXYGEN: 三浦工業 (株) 製) で無酸素水を作製し、準備した多層ボトル内に窒素ガスをフローさせながら、気泡が混入しないよう無酸素水を満注充填し、アルミ製キャップで密封した。22℃60%の恒温恒湿室に14日保管した時の多層ボトル内水中溶存酸素濃度を水中溶存酸素濃度計 (oxygen indicator: orbisphere laboratories) で測定した。

【0053】

(2) [ドメインの全表面積の測定]

多層ボトル未延伸部 (ネックリング下) 及びプリフォームから、幅2mm、長さ10mmの試料片を切り出し、ウルトラミクロトームにて試料片断面を面出し後、真空中にて60秒、10mAでPt蒸着し前処理した。走査型電子顕微鏡 (JMS-6300F: 日本電子 (株) 製) で加速電圧を3kVにして前処理した試料片断面を観察し、相構造を評価した。

走査型電子顕微鏡 (JMS-6300F: 日本電子 (株) 製) で観察した倍率が3000倍のボトル (ネックリング下部乃至プリフォーム) の海島相構造の写真を用いて、上記写真内の総島数を数える。さらに島部に着目して、各粒子の最長径と最短径を測定し各粒子径と全体の平均粒子径を求めた。この平均粒子径からボトル内の島部の全表面積をもとめた。

【0054】

ガスバリアー性樹脂に、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $87\text{ eq}/10^6\text{ g}$ であるポリメタキシリレンアジパミド樹脂 [T-600: 東洋紡績 (株) 製] を基材として用い、酸化性有機成分に液状無水マレイン酸変性ポリブタジエン [M-2000-20: 日本石油化学 (株) 製] を5重量%、遷移金属系触媒 (成分G) にネオデカン酸コバルト [DICNATE 5000: 大日本インキ化学工業 (株) 製] を金属換算で350ppm含有する酸素吸収機能性樹脂組成物を混練し、酸素吸収機能性樹脂組成物ペレットを作成した。

内外層PET用射出機 (a)、中間層PET用射出機 (b)、酸素吸収中間層成分A、B) 用射出機 (c) の3台の射出機を備えた共射出成形機を用い、a、bには150℃で4h乾燥処理を行ったポリエチレンテレフタレート [RT543C: 日本ユニベットの (株) 製]、cには基材樹脂成分 (成分A) として150℃-4h乾燥処理を行ったポリエチレンテレフタレート [RT543C: 日本ユニベットの (株) 製] と、酸素吸収機能性成分 (成分B) として、上記酸素吸収機能性樹脂組成物ペレットを用いて、基材樹脂成分 (成分A) と酸素吸収機能性成分 (成分B) の組成比が50:50から成るドライブレンド物を供給して、内外層および中間層がPET層、それらの間が酸素吸収中間層 (酸素吸収層) である2種5層 (a/c/b/c/a) の多層プリフォームを逐次射出成形した。

プリフォーム重量は26.5g、そのうち酸素吸収中間層は3重量%とした。得られたプリフォームを二軸延伸ブロー成形して2種5層多層ボトルを作成し、無酸素水充填後22℃、60%で14日保存した後、容器内の水中溶存酸素濃度を測定した。また、多層ボトルプリフォーム断面の電子顕微鏡観察を行い、平均粒子径及び、島部の全表面積と多層容器の内容積の比 (N/M) を求めた。

【実施例2】

【0055】

cには基材樹脂成分 (成分A) として、前記実施例1より熔融粘度が低いポリエチレンテレフタレート [NES2040: ユニチカ (株) 製] を用いた以外は、実施例1と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例3】

【0056】

cに酸素吸収機能性成分(成分B)のガスバリアー性樹脂として、前記実施例1より溶融粘度が高いポリメタキシリレンアジパミド樹脂[T-660:東洋紡績(株)製]を用いた以外は、実施例1と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例4】

【0057】

cに基材樹脂成分(成分A)と酸素吸収機能性成分(成分B)の組成比が60:40から成るドライブレンド物を供給した以外は、実施例1と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例5】

【0058】

cに基材樹脂成分(成分A)と酸素吸収機能性成分(成分B)の組成比が70:30から成るドライブレンド物を供給した以外は、実施例1と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例6】

【0059】

2種5層の多層プリフォームを逐次射出成形し、そのうち酸素吸収中間層を8重量%とした以外は、実施例5と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例7】

【0060】

酸素吸収機能性成分(成分B)の酸化性有機成分を2.5重量%とした以外は、実施例5と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例8】

【0061】

2種5層の多層プリフォームを逐次射出成形し、酸素吸収層を8重量%とした以外は、実施例7と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【実施例9】

【0062】

cに酸素吸収機能性成分(成分B)として、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $2.4 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ であるポリメタキシリレンアジパミド樹脂ペレット[6007:三菱瓦斯化学(株)製]にネオデカン酸コバルト[DICANATE5000:大日本インキ化学工業(株)製]をコバルト換算量で400ppm附着させ2軸押出し機で溶融混練し、酸素吸収機能性樹脂組成物ペレットを作製、使用し、2種5層の多層プリフォームを逐次射出成形した。

そのうち酸素吸収層の酸素吸収機能性成分(成分B)を10重量%とした以外は、実施例6と同様に2種5層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【0063】

【比較例1】

cに基材樹脂成分(成分A)として、前記実施例1より溶融粘度が低いポリエチレンテレフタレート[NES2040:ユニチカ(株)製]を用い、酸素吸収機能性成分(成分B)のガスバリアー性樹脂として前記実施例1より溶融粘度が高いポリメタキシリレンアジパミド樹脂[T-660:東洋紡績(株)製]を用いた以外は、実施例2と同様に2種5層多層ボトル作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【0064】

[比較例 2]

c に基材樹脂成分（成分 A）として、前記実施例 1 より熔融粘度が低いポリエチレンテレフタレート [TR4550BH：帝人（株）製] を用い、基材樹脂成分（成分 A）と酸素吸収機能性成分（成分 B）の組成比が 40：60 から成るドライブレンド物して供給した以外は、実施例 1 と同様に 2 種 5 層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

【0065】

[比較例 3]

酸素吸収層の酸素吸収機能性成分（成分 B）を 5 重量%とした以外は、実施例 9 と同様に 2 種 5 層多層ボトルを作成し、水中溶存酸素濃度の測定、電子顕微鏡観察による相構造解析を行った。

以上の結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

	基材樹脂成分 (成分A)	酸素吸収機能性成分 (成分B)	ボトル内の 酸素吸収中間層 (重量%)	成分Bの 含有割合 (重量%)	成分Bの 平均粒子 (直)径 (μm)	成分Bの島部分の 全表面積N ($\text{cm}^2/\text{bottle}$)	多層容器の 満注内容積M (cm^3)	N/M	22°C14日 水中溶存 酸素濃度 (ppm)
実施例1	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	1.59	11591	327	35.4	377
実施例2	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.30	7989	327	24.4	590
実施例3	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.18	8410	327	25.7	376
実施例4	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	40	1.59	9254	327	28.3	239
実施例5	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	30	1.14	9657	310	31.2	254
実施例6	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	8	30	1.40	21024	310	67.8	190
実施例7	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	30	0.99	11181	310	36.1	276
実施例8	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	8	30	1.09	26903	310	86.8	212
実施例9	PET	MXD6/Co	8	10	0.70	7561	310	24.4	599
比較例1	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.95	6237	327	19.1	878
比較例2	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	60	4.30	2773	375	7.4	704
比較例3	PET	MXD6/Co	8	5	0.70	3780	310	12.2	1021

MXD6: ポリメタキシリレンアジナイド
MA-Pbd: 液状無水マレイン酸変性ポリブタジエン
Co: ネオデカン酸コバルト

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の包装容器は、飲料ではお茶、コーヒー、ビール、ワイン、果実飲料、炭酸ソフトドリンク等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起こしやすい内容品などの容器として広く使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】本発明の包装容器の代表例を示す図

【図2】酸素吸収性樹脂組成物の組成と溶存酸素濃度の関係を示す図

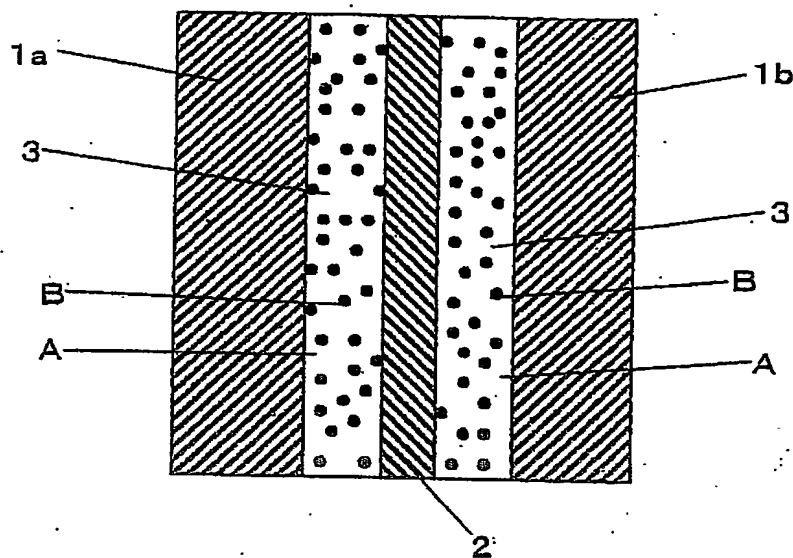
【符号の説明】

【0069】

- 1 a : 内層
- 1 b : 外層
- 2 : 中間層
- 3 : 酸素吸収層
- A : 基材樹脂成分
- B : 機能性樹脂成分

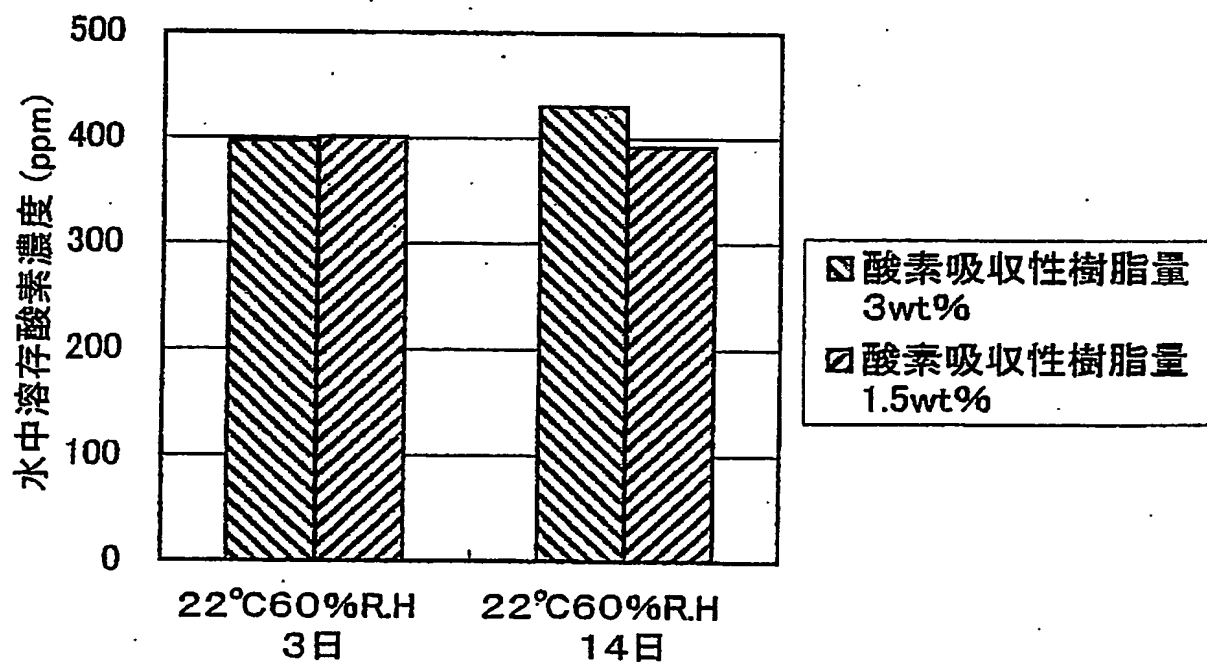
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

酸素吸収性樹脂組成物の組成と溶存酸素濃度



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容器への充填当初からガスバリアー性及び酸素吸収性に優れる包装容器を提供する。

【解決手段】 基材樹脂成分（成分 A）と酸素吸収機能性成分（成分 B）から成る酸素吸収層を有する包装容器であって、前記酸素吸収層が海部分の連続相を形成する基材樹脂成分（成分 A）と、島部分の不連続相を形成する酸素吸収機能性成分（成分 B）から構成され、かつ酸素吸収層における前記酸素吸収機能性成分（成分 B）からなる島部分の全表面積（ $N \text{ cm}^2$ ）と該包装容器の内容積（ $M \text{ cm}^3$ ）の比（ N/M ）が $20 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とする包装容器。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 2 5 0 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 7 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区内幸町 1 丁目 3 番 1 号
氏 名 東洋製罐株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.